

# ANTIBACTERIAL AGENT AND ANTIBACTERIAL HAIR TREATMENT COMPOSITION CONTAINING SAME

Publication number: JP61152627 (A)

Also published as:

Publication date: 1986-07-11

JP2011563 (B)

Inventor(s): TAKAYA SUSUMU; NAKAMURA MOTOKO; HIROTA HAJIME +

JP1584937 (C)

Applicant(s): KAO CORP +

Classification:

- international: A61K31/44; A61K8/00; A61K8/04; A61K8/49; A61K8/58; A61K8/72; A61K8/84; A61P31/04; A61Q5/00; A61Q5/02; A61Q5/12; C07D213/89; A61K31/44; A61K8/00; A61K8/04; A61K8/30; A61K8/72; A61P31/00; A61Q5/00; A61Q5/02; A61Q5/12; C07D213/00; (IPC1-7): A61K31/44; A61K7/06; A61K7/075; A61K7/08; C07D213/89

- European: A61K8/04C; A61K8/49C6; A61K8/81R; A61K8/84; A61Q5/02

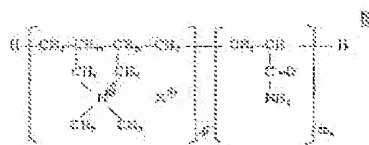
Application number: JP19840276789 19841227

Priority number(s): JP19840276789 19841227

Abstract of JP 61152627 (A)

PURPOSE:To provide an antibacterial agent by modifying the surface of fine particle of 2-mercaptopyridine-N-oxide polyvalent metal salt with an aqueous solvent containing cationic polymer compound and an inorganic salt.

CONSTITUTION:The objective surface-modified antibacterial agent can be produced by treating fine particle 2-mercaptopyridine-N-oxide polyvalent metal salt wherein the particle having particle diameter of  $\leq 0.2\mu\text{m}$  accounts for  $\geq 50\text{wt}\%$ , with an aqueous solution containing 0.1-60wt% cationic polymer compound [e.g. a copolymer of dimethyl diallyl ammonium halide and acrylamide and expressed by the formula I or II (R25 and R26 are H or methyl; X is halogen;  $1+m4$  is 180-2,000)] and 0.1-25wt% inorganic salt. A hair treatment composition such as shampoo, rinse, hair lotion, etc. can be prepared by using the above agent at a concentration of 0.01-10wt%. An anionic surfactant, amphoteric surfactant, etc., is used as the substrate of the above hair-treatment composition.



⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-152627

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和61年(1986)7月11日

A 61 K 31/44  
7/06  
7/075  
7/08  
C 07 D 213/89

7252-4C  
7417-4C  
7417-4C  
7417-4C  
7138-4C

審査請求 未請求 発明の数 2 (全13頁)

⑰ 発明の名称 抗菌剤およびそれを含有する抗菌性毛髪処理剤組成物

⑱ 特 願 昭59-276789

⑲ 出 願 昭59(1984)12月27日

⑳ 発 明 者 高 屋 進 船橋市印内3の20の1  
㉑ 発 明 者 中 村 素 子 東京都港区元麻布1-3-34  
㉒ 発 明 者 廣 田 一 東京都目黒区目黒本町5-31-9  
㉓ 出 願 人 花王石鹸株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号  
㉔ 代 理 人 弁理士 有賀 三幸 外2名

明 細 書

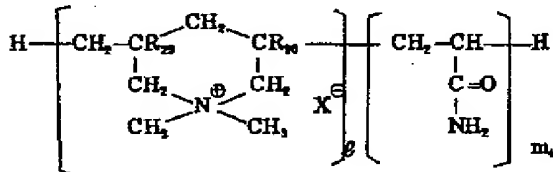
1. 発明の名称

抗菌剤およびそれを含有する抗菌性毛髪処理剤組成物

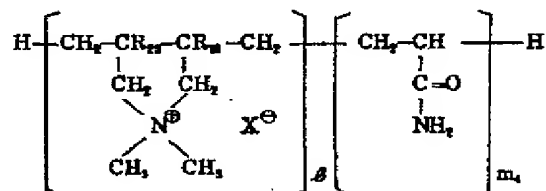
2. 特許請求の範囲

1. 粒径0.2 μ以下の子が50重量%以上である2-メルカプトピリジン-N-オキシド・多価金属塩の微粒子を、(A) 陽イオン性高分子化合物0.1~60重量%および(B) 無機塩0.1~25重量%含有する水性溶液で処理して表面改質した抗菌剤。
2. 陽イオン性高分子化合物が次の(a)~(c)よりなる群から選ばれた化合物の1種又は2種以上の混合物である特許請求の範囲第1項記載の抗菌剤。

(a) 一般式



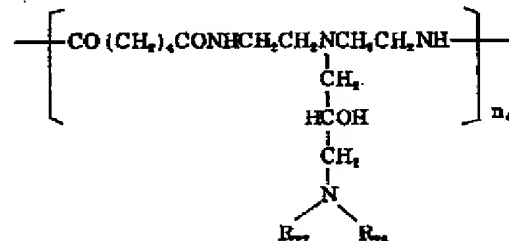
若しくは



(式中、 $R_{2n}$  および  $R_{2m}$  は各々同一若しくは異なつて水素原子又はメチル基を、 $X$  はハロゲン原子を示し、 $p$  および  $m_1$  は  $p+m_1$  が180~2000の整数を示す)

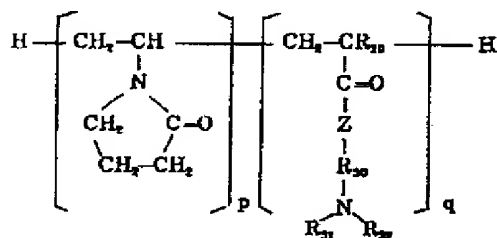
で表わされるジメチルジアリルアンモニウムハライドとアクリルアミドのコポリマー型陽イオン性高分子化合物

(b) 一般式



(式中、 $R_{27}$ および $R_{28}$ は各々同一若しくは異なつて炭素数1~18のアルキル基を、 $n_1$ は分子量100~100,000を与える整数を示す)で表わされるアジピン酸とジアルキルアミノヒドロキシプロピルジエチレントリアミンの共縮重合物又はその4級化物

## (a) 一般式



(式中、 $R_{20}$ は水素原子、メチル基又はエチル基を、 $Z$ は酸素原子又は $-NH-$ 基を、 $R_{20}$ は炭素数1~4のアルキレン基を、 $R_{21}$ および $R_{22}$ は各々同一若しくは異なつて炭素数1~18のアルキル基を示し、 $p$ および $q$ は分子量1000~5000000を与える整数を示す)で表わされる共重合体又はその4級化物

本発明は、特定の粒度分布を有する2-メルカプトピリジン-N-オキシド・多価金属塩(以下、「Mepit」と略称する)の微粒子を陽イオン性高分子化合物および無機塩を含有する水性溶液で処理して表面改質した抗菌剤およびそれを含有する抗菌性毛髪処理剤組成物に関する。

## 〔従来技術〕

2-メルカプトピリジン-N-オキシドの多価金属塩は殺菌剤として有効であり、一般の殺菌剤としての利用はもとよりシャンプー、リンス等に配合する抗フケ剤として広範に利用されている。このMepitの多価金属としては、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、カドミウム、スズ、ジルコニウム等があるが、これらのうち亜鉛塩が広く使用されている。

しかし、これらのMepitは、例えばその亜鉛塩(以下「Zpt」と略称する)の水に対する溶解度が25℃で15ppmである如く、いずれも水に対して難溶性であり、これらをシャンプー、リンス等に配合しようとする場合、分散系の形で使用せ

ざるを得ない。3. 微粒子化2-メルカプトピリジン-N-オキシド・多価金属塩の粒度分布が粒径0.2μ以下のも50重量%以上、かつ、粒径0.5~1.0μのもの15重量%以下、粒径1.0μ以上のものが2重量%以下である特許請求の範囲第1項記載の抗菌剤。

4. 2-メルカプトピリジン-N-オキシド・多価金属塩が亜鉛塩である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の抗菌剤。

5. 粒径0.2μ以下の粒子が50重量%以上である2-メルカプトピリジン-N-オキシド・多価金属塩の微粒子を、(A)陽イオン性高分子化合物0.1~60重量%および(B)無機塩0.1~25重量%含有する水性溶液で処理して表面改質した抗菌剤を配合したことを特徴とする抗菌性毛髪処理剤組成物。

6. 毛髪処理剤がシャンプーである特許請求の範囲第5項記載の抗菌性毛髪処理剤組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

ざるを得ない。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、例えばZptの比重は1.8であり分散媒との比重差が大きいため、経時的にZptの沈降・分離が生じやすく、安定な分散系を得るのが困難であつた。

かかるMepitの沈降・分離を防ぐ手段としては、例えば

(i) 分散媒の静止時の粘度を高くし、沈降を起きにくくすること

(ii) Mepitの粒径を非常に小さくしてブラウン運動が支配的になるようにし、沈降を起きにくくすること

が考えられる。

(i)の考え方に基づくものとしては、例えば特公昭49-49117号公報に開示されている如く、架橋型ポリアクリル酸塩のような増粘性ポリマーを添加する方法、及び特公昭54-16951号公報に開示されている如く、アクリル酸/アクリル酸エステル共重合体を添加する方法が挙げられるが、所

かる方法においては、Meptを安定に分散させるために使用できる界面活性剤の種類が制限されるという欠点があつた。

また(1)の考え方では、粒径の非常に小さなMeptを製造することは容易ではなく、Mept微粒子を用いた分散安定性の良い組成物は事実上得られていなかった。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者は、斯かる実状において、先に従来のシャンプー、リンス等に配合されているMeptと比較して粒径が非常に小さいMept(以下、「微粒子化Mept」という)を製造することに成功した(特願昭58-122845号、同58-122846号、同59-82690号)。

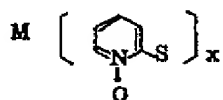
そこで、本発明者はこの微粒子化Meptを用いて安定な抗菌剤懸濁液を得るべく鋭意研究の結果、

- ① 微粒子化Mept懸濁液は塩類等の電解質の混入、凍結、加温等により微粒子化Meptが容易に凝集を生じること、
- ② それ自体が電解質である界面活性剤が配合さ

液で処理することにより表面改質した抗菌剤は、処理前と同様の粒度分布を有すること、そしてこの抗菌剤をシャンプー、リンス等の活性剤を含有する毛髪処理剤に配合すれば良好な分散系が得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、粒径0.2 $\mu$ 以下の粒子が50重量%以上である2-メルカプトビリジーン-N-オキシド・多価金属塩の微粒子を、(A)陽イオン性高分子化合物0.1~50重量%および(B)無機塩0.1~25重量%含有する水性溶液で処理して表面改質した抗菌剤およびそれを含有する抗菌性毛髪処理剤組成物を提供するものである。

本発明で使用するMeptは次の一般式で表わされるものである。



(式中、Mは多価金属原子を、xはMの原子価を示す)

Mとしては、マグネシウム、バリウム、ストロ

ンチウム、亜鉛、カドミウム、スズ、ジルコニウム等を挙げることができるが、就中2-メルカプトビリジーン-N-オキシドの亜鉛塩が好ましい。

等、微粒子化Meptの微粒子は溶液条件に対し敏感で凝集し易く本来の粒度分布を保ちにくい一面が明らかとなつた。

この微粒子化Meptの凝集を防止する手段としては、高分子等による表面改質が考えられる。そして、水溶性高分子を、Meptを配合したシャンプー組成物等に添加した例としては、Meptの頭皮、毛髪への吸着量を増加させる目的でカチオンポリマーを用いた例がある(特公昭47-20635号、同50-22044号)。しかし、特定の粒度分布を有する微粒子化Meptにおいては、これらのカチオンポリマーは凝集剤として作用し、却つて強度の凝集を生じてしまう。

そこで本発明者は、斯かる欠点を改善すべく更に鋭意研究を行なつた結果、粒径0.2 $\mu$ 以下の粒子が50重量%以上であるMeptの微粒子を、特定の高分子化合物および無機塩を含有する水性溶

液で処理することにより表面改質した抗菌剤は、処理前と同様の粒度分布を有すること、そしてこの抗菌剤をシャンプー、リンス等の活性剤を含有する毛髪処理剤に配合すれば良好な分散系が得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、粒径0.2 $\mu$ 以下の粒子が50重量%以上である2-メルカプトビリジーン-N-オキシド・多価金属塩の微粒子を、(A)陽イオン性高分子化合物0.1~50重量%および(B)無機塩0.1~25重量%含有する水性溶液で処理して表面改質した抗菌剤およびそれを含有する抗菌性毛髪処理剤組成物を提供するものである。

(1) Meptを粒径0.5 $\mu$ m以下の剛体メディア、例えばガラスと共にMeptを攪拌し、メディアの剪断力でこれを微粒子化する方法(特願昭58-122845号)。

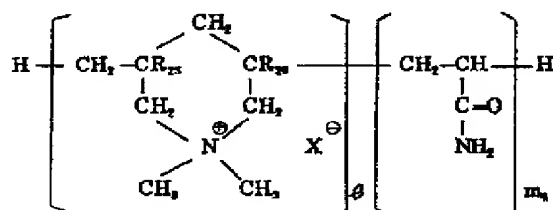
(2) 2-メルカプトビリジーン-N-オキシドの一価水溶性塩と水溶性多価金属塩とを分子中に塩基性鹽素を有する水溶性化合物の存在下pH3~7で反応させる方法、あるいはこの反応を更に水溶性水酸基含有化合物の共存下、0℃以下の温度条件下で反応させる方法(特願昭58-

122846号)。

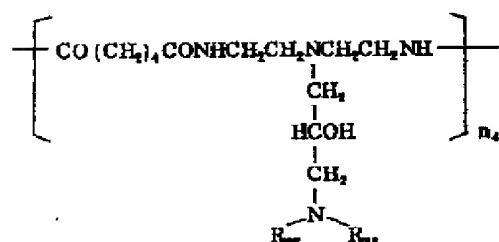
- (3) Meptの分散液を平均分子量1万～100万の(メタ)アクリル酸-スチレンスルホン酸共重合体塩の存在下に、粒径0.2μm以下の剛体メディアと共に攪拌する方法(特願昭59-82690号)。

本発明で使用する陽イオン性高分子化合物としては、例えば次の(a)～(c)の化合物が挙げられ、これらは1種又は2種以上の混合物として使用される。

(a) 一般式



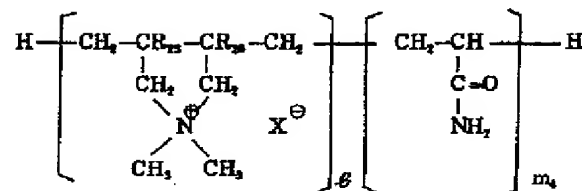
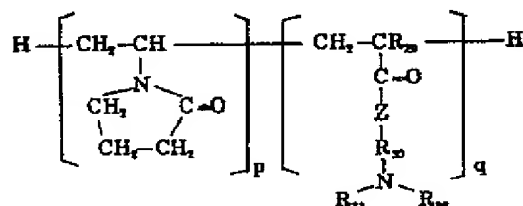
若しくは



(式中、 $\text{R}_{27}$ および $\text{R}_{28}$ は各々同一若しくは異なつて炭素数1～18のアルキル基を、 $n_4$ は分子量100～100,000を与える整数を示す)で表わされるアジピン酸とジアルキルアミノヒドロキシプロピルジエレントリアミンの共縮重合物及びその4級化物。

なお、 $\text{R}_{27}$ 、 $\text{R}_{28}$ がメチル基のものはカルタレテンF(Cartaretin F)の商標名でサンド社(Sandoz)から入手することができる。

(c) 一般式



(式中、 $\text{R}_{23}$ および $\text{R}_{24}$ は各々同一若しくは異なつて水素原子又はメチル基を、 $\text{X}$ はハロゲン原子を示し、 $\delta$ および $m_4$ は $\delta+m_4$ が180～2000の整数を示す)

で表わされるジメチルジアリルアンモニウムハライドとアクリルアミドのコポリマー型陽イオン性高分子化合物。

なお、便宜的に一般式(a)で表現しているが、必ずしもブロック型コポリマーでなければならない訳ではなく、モノマーの配列順序は任意で構わない。このうち $\text{X}$ が塩素のものはマーコート550(Marquat 550)という商品名で米国メルク社(Merck & Co, Inc.)から入手することができる。

(b) 一般式

(式中、 $\text{R}_{23}$ は水素原子、メチル基又はエチル基を、 $\text{Z}$ は酸素原子又は $-\text{NH}-$ 基を、 $\text{R}_{29}$ は炭素数1～4のアルキレン基を、 $\text{R}_{31}$ および $\text{R}_{32}$ は各々同一若しくは異なつて炭素数1～18のアルキル基を示し、 $p$ および $q$ は分子量1000～5000000を与える整数を示す)

で表わされる共重合体およびその4級化物。

なお、便宜的に一般式(c)で表現しているが、必ずしもブロック型コポリマーでなければならない訳でなく、モノマーの配列順序は任意で構わない。このうち、 $\text{Z}$ が酸素原子、 $\text{R}_3$ がメチル基、 $\text{R}_4$ がエチレン基、 $\text{R}_5$ および $\text{R}_6$ がメチル基で $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ にて4級化されたものはガフコート755(GAFQURT 755)、ガフコート734(GAFQURT 734)の名でガフ社(GAF Corporation)から入手することができる。

本発明において使用する無機塩としては硫酸、硫酸、硝酸等の無機酸のアルカリ金属、アルカリ土類金属若しくはアルミニウム塩が挙げられる。これらの無機塩のうち好ましいものとして硫酸カ

リウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、硝酸アルミニウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化アルミニウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸アルミニウムが挙げられ就中、特に硫酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、塩化カリウム、塩化ナトリウムが好ましい。

本発明の抗菌剤は、例えば次の如くして製造される。すなわち、陽イオン性高分子化合物0.1～60重量%、好ましくは1～50重量%、および無機塩0.1～25重量%、好ましくは1～25重量%含有する水性溶液を調製する。溶媒としては、例えば水又は水と低級アルコール等の混合溶媒が使用される。次いで、粒径0.2μ以下の粒子が50重量%以上であるMeptを0.1～60重量%、好ましくは0.1～50重量%含有する分散液を上記水性溶液に加え均一に攪拌すれば抗菌剤懸濁液が得られる。この場合、混合には、例えばプロペラ

多（特に好ましくは1～25重量%）、そして陽イオン性高分子化合物/Meptが重量比にして0.1/1～1.0/1（特に好ましくは0.5/1～5/1）となるように調製したものが好適である。

毛髪処理剤基剤としては、一般に使用されているものは何れをも使用できる。毛髪処理剤のうち特にシャンプー組成物が好適であり、その基剤としては、アニオン界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤、カチオン界面活性剤の1種又は2種以上の混合物が使用される。これらの界面活性剤としては次のものが例示される。

アニオン界面活性剤：

- (1) 平均炭素数10～16のアルキル基を有する直鎖又は分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩。
- (2) 平均炭素数8～20の直鎖又は分岐鎖アルキル基を有し、1分子中に平均0.5～8モルのエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドを付加したポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸エステル塩。
- (3) 平均炭素数10～20の直鎖又は分岐鎖アル

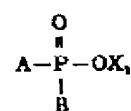
攪拌装置、ホモミキサー、サンドミル等の一般的な攪拌混合装置が使用される。斯くして得られた抗菌剤懸濁液はそのまま使用することができるが、必要により加圧ろ過等に付して表面改質された抗菌剤を単離することもできる。

本発明の抗菌性毛髪処理剤組成物としては、シャンプー、リンス、ヘアーローション等が挙げられ、これらは毛髪処理基剤に上記抗菌剤又は抗菌剤懸濁液を攪拌下添加して均一に混合することにより調製されるが、抗菌剤懸濁液を使用した方がよい結果が得られる。本発明抗菌剤は抗菌性毛髪処理剤組成物の全組成に対し0.01～10重量%、特に0.05～5重量%になるようにするのが好ましい。

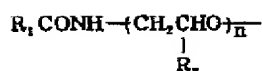
抗菌性毛髪処理剤組成物の調製に使用される抗菌剤懸濁液としては、粒径0.2μ以下の粒子が50重量%以上であるMeptの微粒子を1～60重量%（特に好ましくは1～25重量%）、陽イオン性高分子化合物を0.1～40重量%（特に好ましくは1～25重量%）、無機塩を0.1～25重量

キル基を有するアルキル硫酸エステル塩。

- (4) 平均10～20の炭素原子を1分子中に有するオレフィンスルホン酸塩。
- (5) 平均10～20の炭素原子を1分子中に有するアルカンスルホン酸塩。
- (6) 平均炭素数10～20の直鎖又は分岐鎖の飽和又は不飽和炭化水素鎖を有する脂肪酸塩。
- (7) 平均炭素数10～20の直鎖又は分岐鎖アルキル基を有し、1分子中に平均0.5～8モルのエチレンオキサイドを付加させたアルキルエトキシカルボン酸塩。
- (8) 平均炭素数6～20のアルキル又はアルケニル基を有するアルキル又はアルケニルコハク酸並びにそれらの部分中和塩。
- (9) 次の式、



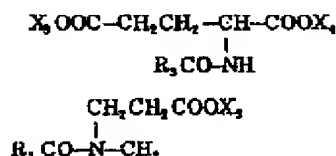
[式中、Aは $\text{R}_1\text{O}-(\text{CH}_2\text{CHO})_m$ 又は $\text{R}_1$



(ここで R<sub>1</sub> は直鎖又は分枝鎖の飽和又は不飽和の炭化水素基を、R<sub>2</sub> は水素原子又はメチル基を、m は 0 ~ 6 の数を、n は 1 ~ 6 の数を示す) を示し、B は -OX<sub>3</sub> 又は A を示し、X<sub>1</sub> 及び X<sub>2</sub> はそれぞれ水素原子又は対イオンを示す)

で表わされるリン酸エステル塩系活性剤。

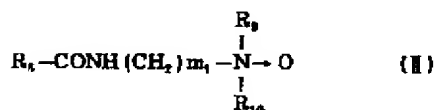
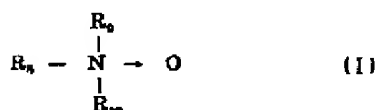
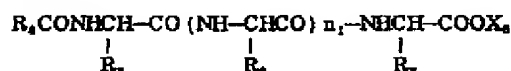
00 次の式



(式中、R<sub>5</sub> は炭素数 7 ~ 21 のアルキル基又はアルケニル基を示し、X<sub>3</sub>、X<sub>4</sub> 及び X<sub>5</sub> はそれぞれ水素原子又は対イオンを示す)

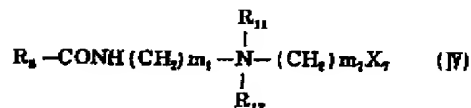
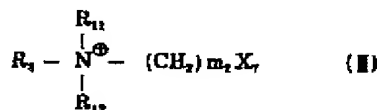
で表わされるアミノ酸系界面活性剤。

00 次の式



(式中、R<sub>1</sub> は炭素数 10 ~ 20 のアルキル基又はアルケニル基であり、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub> は同一または異なつて炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を示し、m<sub>1</sub> は 1 ~ 4 の整数を示す)

03 次の式で表わされるアルキル又はスルホペタイン(III)及びアミド又はアミドスルホペタイン(IV)。



(式中、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub> は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、

(式中、R<sub>1</sub> は炭素数 7 ~ 21 のアルキル基又はアルケニル基を、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>7</sub> はアミノ酸側鎖を示し、n<sub>1</sub> は 1 ~ 6 の数を、X<sub>6</sub> は水素原子又は対イオンを示す)

で表わされるアシル化ポリペプチド系界面活性剤。

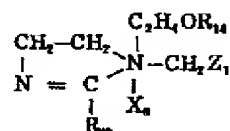
これらのアニオン系界面活性剤のX<sub>1</sub> ~ X<sub>6</sub>で表わされる対イオンとしては、通常、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属イオン；マグネシウム等のアルカリ土類金属イオン；アンモニウムイオン及び例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロピルアミン等の炭素数 2 ないし 3 のアルカノール基を 1 ないし 3 個有するアルカノールアミン塩基が挙げられる。

両性界面活性剤：

02 次の式で表わされるアルキルアミノオキサイド(I)及びアミドアミノオキサイド(II)。

m<sub>2</sub> は 1 ~ 3 の整数、X<sub>7</sub> は -COO<sup>⊖</sup> 又は -SO<sub>3</sub><sup>⊖</sup> 基を示し、m<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は前記した意味を有する)

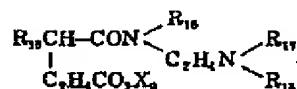
04 例えば次の式



(式中、R<sub>13</sub> は平均炭素数 10 ~ 20 の脂肪酸根を、R<sub>14</sub> はナトリウム、水素原子又は -CH<sub>2</sub>COOM<sub>2</sub> を、Z<sub>1</sub> は -COOM<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>COOM<sub>2</sub> 又は -CHCH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M<sub>2</sub> を(ここで M<sub>2</sub> はナトリウム、水素原子又は有機塩基を示す)、X<sub>8</sub> は水酸基、酸性塩又は陰イオン界面活性硫酸塩若しくは硫酸化物を示す)

で表わされるイミダゾリン型両性界面活性剤。

05 次の式、



(式中、R<sub>15</sub> は炭素数 6 ~ 20 のアルキル又はア

ルケニル基を、 $R_{16}$ は水素原子、 $-C_2H_4OH$  又は  $-C_2H_4OC_2H_4COOX_9$  を、 $R_{17}$ は  $-C_2H_4OH$ 、 $-C_2H_4OC_2H_4COOX_9$  又は  $-C_2H_4COOX_9$  を、 $R_{18}$  は水素原子又は  $-C_2H_4COOX_9$  を示し、 $X_9$ は水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを示す)

で表わされるアミドアミン型両性界面活性剤。

非イオン界面活性剤：

00 平均炭素数10～20のアルキル基又はアルケニル基を有し、1～20モルのエチレンオキサイドを付加したポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテル。

01 平均炭素数6～12のアルキル基を有し、1～20モルのエチレンオキサイドを付加したポリオキシエチレンアルキルフエニルエーテル。

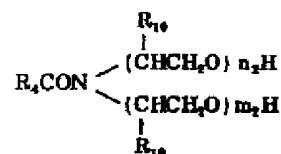
02 平均炭素数10～20のアルキル基又はアルケニル基を有し、1～20モルのプロピレンオキサイドを付加したポリオキシプロピレンアルキル又はアルケニルエーテル。

03 平均炭素数10～20のアルキル基又はアルケニル基を有し、1～20モルのブチレンオキ

サイドを付加したポリオキシブチレンアルキル又はアルケニルエーテル。

04 平均炭素数10～20のアルキル基又はアルケニル基を有し、総和で1～30モルのエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドあるいはエチレンオキサイドとブチレンオキサイドを付加した非イオン性活性剤(エチレンオキサイドとプロピレンオキサイド又はブチレンオキサイドとの比は0.1/9.9～9.9/0.1)。

05 次の式で表わされる高級脂肪酸アルカノールアミド又はそのアルキレンオキサイド付加物。

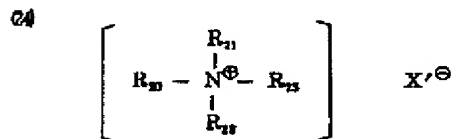


(式中、 $R_4$ は前記した意味を有し、 $R_{10}$ は水素原子又はメチル基を、 $n_2$ は1～3の整数を、 $m_2$ は0～3の整数を示す)

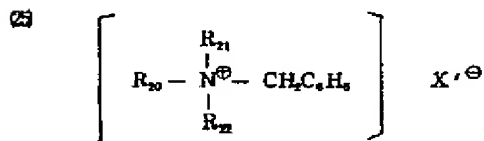
06 平均炭素数10～20の脂肪酸とシヨ糖から成るシヨ糖脂肪酸エステル。

07 平均炭素数10～20の脂肪酸とグリセリンから成る脂肪酸グリセリンモノエステル。

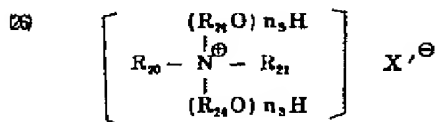
カチオン界面活性剤：



(式中、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ のうち少なくとも1個は炭素数8～24のアルキル基又はアルケニル基を、他は炭素数1～5のアルキル基を示し、 $X'$ はハロゲン原子を示す)



(式中、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 及び $X'$ は前記した意味を有する)



(式中、 $R_{20}$ 、 $R_{21}$ 及び $X'$ は前記した意味を有し、 $n_3$ は1～20の整数を示す。 $R_{22}$ は炭素数2～3のアルキレン基を示す)

これらの界面活性剤のうち、特に(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、00、01の(I)及び(II)、03、04、05、06並びに07のものが好ましい。これらの界面活性剤は1種又は2種以上を併用することができ、これのシャンプー組成物中への配合量は全量で5%以上、特に10～40%になるようにするのが好ましい。

また、抗菌性毛髪処理剤組成物には、上記必須成分の外に、一般に配合される任意成分を配合することができる。これらの任意成分としては、例えば、プロピレングリコール、グリセリン、尿素等の溶解剤；エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、高級アルコール等の粘度調整剤；抗微生物性物質；抗脂漏性物質；硫黄、サリチル酸、酢酸等の角質溶解性又は角質軟化性物質；脱臭剤、パール化剤、ローショ



ン化剤、香料、色素、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤等が挙げられる。

#### 〔作用〕

本発明における、陽イオン性高分子化合物および無機塩を含有する水性溶液のMepi微粒子に対する作用機序は明らかではないが、当該水性溶液によつてMepi微粒子の表面改質がなされ、その凝集が防止されているものと考えられる。

#### 〔発明の効果〕

従来、市場にMepiを含有するシャンプーやリンスが提供されていたが、Mepiを組成物中に安定に配合するために、高粘度にしたり、特殊なポリマーや粘度増物等の配合を余儀なくされていた。このため、製品の性能面で、例えばシャンプーの場合はその起泡性や洗髪後の感触が悪い等の欠点があつた。

本発明は、このような分散媒の粘度を改質してMepiの分散安定化を図る従来法とは異なり、陽イオン性高分子化合物および無機塩を含む水性溶液で処理してその表面を改質したMepi微粒子を

配合した抗菌性毛髪処理剤組成物は、分散安定性、保存安定性が極めて良好であり、かつ使用感の優れたものである。

#### 〔実施例〕

次に参考例及び実施例を挙げて本発明を説明する。

下記参考例又は実施例におけるZptの粒度分布は遠心式自動粒度分布測定装置CAPA-500（株式会社堀場製作所製）にて測定した。なお、分散媒は水を用い、密度1、粘度は0.8 cp（30℃）とし、Zpt粒子の密度は1.78とした。

#### 参考例1

硫酸亜鉛・7水塩0.29g及び1%ポリコートH水/エタノール（65/35）混合溶液9.93gを反応容器に入れて-25℃まで冷却し、この中に2-メルカプトピリジン-N-オキシド・ナトリウム塩水溶液（40%）0.75gを瞬時に投入、反応させた。同温度で更に1分間攪拌をおこない、次いで析出する微粒子状のZptを採取した。この微粒子状のZptの粒度分布は第1表のとおり

であつた。

第 1 表

粒 径( $\mu$ )	分布(重量%)	累計(重量%)
1.00<	0.0	0.0
1.00-0.95	0.0	0.0
0.95-0.90	0.6	0.6
0.90-0.85	0.6	0.6
0.85-0.80	0.0	0.6
0.80-0.75	0.2	0.8
0.75-0.70	1.1	1.9
0.70-0.65	0.0	1.9
0.65-0.60	0.0	1.9
0.60-0.55	8.4	2.3
0.55-0.50	0.3	2.5
0.50-0.45	0.0	2.5
0.45-0.40	0.2	2.7
0.40-0.35	1.4	4.1
0.35-0.30	2.1	6.2
0.30-0.25	1.4	7.7
0.25-0.20	1.6	9.2
0.20-0.15	2.7	11.9
0.15-0.10	8.7	20.6
0.10-0.05	76.1	96.7
0.05-0.00	3.3	100.0
平均粒径	0.08 $\mu$	

#### 参考例2

市販されているZpt分散液（市販品A50wt%有効分）70mlと44~63 $\mu$ のガラスビーズ（メディア）130mlを混合（メディア/分散液体積比=65/35）し、内容積400mlのサンドグラインダー（五十嵐機械製造）内で、ディスクを3時間、周速5m/秒で回転させる。サンドグラインダー内の温度は20~25℃である。さらに、これを加圧ろ過すると微粒子化Zpt31mlが得られる。この微粒子化Zptの粒度分布は第2表のとおりであつた。

以下余白

第 2 表

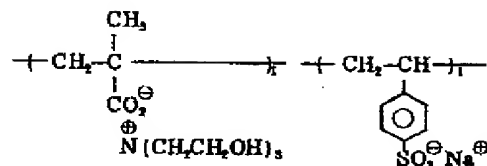
粒 径( $\mu$ )	分布(重量%)	累計(重量%)
0.90<	0.0	0.0
0.90-0.84	0.0	0.0
0.84-0.78	0.0	0.0
0.78-0.72	1.4	1.4
0.72-0.66	3.3	4.7
0.66-0.60	0.0	4.7
0.60-0.54	2.4	7.1
0.54-0.48	1.9	9.0
0.48-0.42	2.8	11.8
0.42-0.36	4.3	16.1
0.36-0.30	5.7	21.8
0.30-0.24	7.3	29.1
0.24-0.18	12.5	41.6
0.18-0.12	22.2	63.8
0.12-0.06	32.9	96.7
0.06-0.00	3.3	100
平均粒径	0.16 $\mu$	

第 3 表

粒 径( $\mu$ )	分布(重量%)	累計(重量%)
0.90<	0.0	0.0
0.90-0.84	0.0	0.0
0.84-0.78	0.0	0.0
0.78-0.72	0.0	0.0
0.72-0.66	0.0	0.0
0.66-0.60	0.0	0.0
0.60-0.54	0.8	0.8
0.54-0.48	0.0	0.8
0.48-0.42	1.0	1.8
0.42-0.36	0.1	1.9
0.36-0.30	1.4	3.3
0.30-0.24	4.2	7.5
0.24-0.18	3.0	10.5
0.18-0.12	7.4	17.9
0.12-0.06	20.2	38.2
0.06-0.00	61.8	100
平均粒径	0.05 $\mu$	

## 参考例 3

市販されている Zpt 粉末 23 g、式



(上記式化合物の分子量は 68 万である)

で表わされる水溶性共重合体塩 4.5 g、水 63 g 及び 0.1~0.2 mm のガラスビーズ(メディア) 187 g を混合(メディア/分散液体積比=63/37)し、内容積 400 ml のサンドグラインダー(五十嵐機械製造)内で、ディスクを 12 時間、周速 6 m/秒で回転させる。サンドグラインダー内の温度は 20~25℃である。さらに、これに加圧ろ過すると微粒子化 Zpt 分散液 40 g が得られる。また水 70 g で 2 回メディアを洗浄すると、Zpt の 98% が回収できる。この微粒子化 Zpt の粒度分布は第 3 表のとおりであつた。

## 実施例 1

水 58 g に塩化ナトリウム 15 g、カルタレチン F(有効分 30%) 17 g を加え均一に混合した後、攪拌下参考例 2 で得られた微粒子化 Zpt(有効分 50%) 10 g を加え、更に攪拌して微粒子化 Zpt 懸濁液を調製した。

新しくして得られた微粒子化 Zpt 懸濁液はゲル状の状態であるが、その 20 重量部(以下、単に部で示す)を攪拌下アルキルエーテルサルフェート Na 塩(有効分 25%) 80 部に加え更に混合したところ、処理前とほぼ同一の粒径を有する均一な懸濁液が得られた。

上記方法と同様にして次の第 4 表に示す Zpt 懸濁液を調製し、これを上記と同じ条件でアルキルエーテルサルフェート Na 塩と混合した場合の懸濁液の状態、及び Zpt 懸濁液を 25℃、40 日放置後の状態を観察した。なお、表中の記号は次の意味を有する。

D: 粒径元の粒径で均一に懸濁

A: 再分散不能の凝集沈殿物の生成

F : 凝集沈降

S : 自由沈降

以下余白

第 4 表

(重量%)

成 分	Zpt 懸濁液系							比 較 品						
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
参考例 2 で得た微粒子化 Zpt 懸濁液 (有効分 50%, 平均粒径 0.16 $\mu$ )	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10			10	10
市販 Zpt 懸濁液 (有効分 50%, 平均粒径 0.50 $\mu$ )											10	10		
アジピン酸-ジメチルアミノヒドロキシプロピルジエチレントリアミン共縮重合物 (有効分 30%) *1	17	33	50	33				33			33			
ジメチルアミノエチルメタクリレート-ビニルピロリドン共重合物 (有効分 19%) *2					50									
ジメチルアミノエチルメタクリレート-ビニルピロリドン共重合物 (有効分 50%, アルコール溶液) *3						20			20			20		
ジメチルジアリルアンモニウムクロライド-アクリルアミド共重合物 (有効分 8%) *4							63			63				
塩化ナトリウム	15	15	15		15	15	15				15	15	15	
硫酸ナトリウム				7										
水	58	42	25	50	25	55	12	57	70	27	42	55	75	90
ポリオキシエチレン (25) ラウリル硫酸 Na 塩 (有効分 25%) 80 部に上記の懸濁液を 20 部加え攪拌した時の状態	D	D	D	D	D	D	D	A	A	A	D	D	D	F
25℃、経日 40 日後の状態	D	D	D	D	D	D	D	-	-	-	S	S	F/S	F/S

\*1 カルタレン F (サント社)

\*2 ガフコート 755 (ガフ社)

\*3 ガフコート 734 (ガフ社)

\*4 マーコート 550 (米国メルク社)

第4表に示されるように、アジピン酸-ジメチルアミノヒドロキシプロピルジエチレントリアミン共縮重合物、ジメチルアミノエチルメタクリレート-ビニルピロリドン共重合物、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド-アクリルアミド共重合物-無機塩-微粒子化Zptを使用した本発明品1~7は、均一な懸濁状態を示し、微粒子化Zptは活性剤の存在下においてもほぼ本来の粒径を保ち、単なる沈降および凝集沈降は生じなかつた。これに対し、比較品1~7はいずれも凝集沈降を生じ満足のゆくものではなかつた。

#### 実施例2

実施例1と同様にして第5表に示すZpt懸濁液を調製し、これを4倍量のポリオキシエチレン(25)ラウリル硫酸Na塩25%溶液に加え実施例1と同様にしてその分散性を観察した。結果を第5表に示す。

以下余白

第 5 表

(重量%)

成 分	Zpt懸濁液系														
	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
参考例2で得た微粒子化Zpt懸濁液(有効分50%, 平均粒径0.16 $\mu$ )	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
マーコート550	375	375	5	5											
ガフコート734					375	5									
ガフコート755							375	375	5	5					
カルタレチンF											375	5	5	625	625
塩化ナトリウム	7.5	7.5	10	10	10	10	7.5	7.5	10	10	10	7.5	10	7.5	10
水	バ ラ ン ス														
ポリオキシエチレン(25)ラウリル硫酸Na塩(有効分25%)80部に上記の懸濁液20部を加え攪拌した時の状態	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D
25℃、経日40日後の状態	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D

## 実施例 3

実施例 1 で得た Zpt 懸濁液を用い、下記方法により第 6 表に示すシャンプー組成物を製造した。

## (製造方法)

活性剤、活性剤水溶液、水を均一に混合し、攪拌下実施例 1 で得た Zpt 懸濁液を加え、更に攪拌して均一に混合した。次いで香料、色素を加え、クエン酸にて pH 5 ~ 7、エタノールにて粘度を 1000 ~ 500 に調整した。

以下余白

第 6 表

(重量%)

成 分	本 発 明 品								比 較 品		
	23	24	25	26	27	28	29	30	8	9	10
本発明品 2 の懸濁液	20			20	20	20	20	20			
“ 6 ”		20									
“ 7 ”			20								
比較品 4 の懸濁液									20		
“ 6 ”										20	
微粒子化 Zpt 懸濁液 (有効分 50%)											20
ポリオキシエチレン (25) ラクリル硫酸 Na 塩 (有効分 25%)	40	40	40		40	40	40	40	40	40	40
C <sub>12-18</sub> α-オレフィン硫酸 Na 塩 (有効分 30%)				33							
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	5	5	5	5					5	5	5
イミダゾリン型両性活性剤 (固型分 40%) *3					17						
ヤシ油脂肪酸アミドベタイン (有効分 30%) *4						17					
ラウロイルサルコシン酸 Na 塩							5				
ヤシ油脂肪酸アルール L グルタミン酸モノ Na 塩								5			
香 料	0.5										
色 素	微 量										
クエン酸	適 量 *1										
エタノール	適 量 *2										
水	バランス										
室温 2 ヶ月保存後の懸濁状態	D	D	D	D	D	D	D	D	S	F	F
40℃ “ ”	D	D	D	D	D	D	D	D	S	F	F
50℃ “ ”	D	D	D	D	D	D	D	D	S	F	F
凍結融解時の “ ”	D	D	D	D	D	D	D	D	D	F	F

- \* 1 pH 7 にするための必要量
- \* 2 粘度 1000~500 にするための必要量
- \* 3 ミラノール C 2 Ⅲ (ミラノール社)
- \* 4 レボン 2000 (三洋化成㈱)

第 5 表に示されるように、本発明品 23~30 のシャンプー組成物は、室温、40℃、50℃において 2 ヶ月保存後も、沈降、凝集沈降することなく良好な懸濁状態を示した。また、凍結融解後も良好な懸濁状態を示した。これに対し、比較品 8 は凝集は生じないが沈降を示し、比較品 9、10 は凝集沈降を示した。

#### 実施例 4

ヘアリンス組成物：

(組成)

ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド	2 (重量%)
セチルアルコール	3
プロピレングリコール	3
Zpt懸濁液 (本発明品 2)	5
香料	0.5
色素	微量

クエン酸

微量

水

バランス

ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、水の均一溶液に本発明品 2 の懸濁液を均一に懸濁させ加温する。さらに攪拌下、加温したセチルアルコール、プロピレングリコールの均一溶液を加え、冷却後香料、色素、クエン酸を加えてヘアリンス組成物を得た。

かくして得られたヘアリンス組成物は室温、40℃、50℃において良好な懸濁安定性を示した。

以上